

ETUDE DES REACTIONS PERICYCLIQUES SOUS PRESSION—IV

CYCLODIMERISATION THERMIQUE DE L'ACROLEINE ET DE LA METHYLVINYLCETONE†

G. JENNER* et J. RIMMELIN
avec la collaboration technique de

S. LIBS et F. ANTONI

Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, Département des Hyperpressions (LA CNRS No. 81), Institut de Chimie, BP 296/R8, 67008 Strasbourg-Cedex, France

(Received in France 13 October 1975; Received in the UK for publication 21 November 1975)

Résumé—La cyclodimérisation thermique de l'acroléine et la méthylvinylcétone conduit sélectivement à un seul dérivé dihydropyranique. La cinétique de réaction est peu sensible à la nature du solvant; on note cependant une légère diminution de vitesse avec une augmentation de la polarité du solvant. L'utilisation des hautes pressions pour la localisation de l'état de transition permet de suggérer un mécanisme concerté en une seule étape et l'établissement d'un état de transition plus compact que l'adduit lui-même.

Abstract—The thermal cyclodimerization of acrolein with methyl vinyl ketone gives selectively only one substituted dihydropyran. The rate is only slightly sensitive to the nature of the solvent; however a slight decrease of the reaction rate with increasing solvent polarity was observed. Effects of high pressure give strong support for a one-step mechanism and the formation of a transition state more compact than the adduct.

De même qu'un diène conjugué peut jouer le rôle de diénophile, un diénophile, s'il possède des doubles liaisons conjuguées, peut réagir en tant que diène dans la réaction de Diels-Alder. On a même signalé la réaction entre l'acroléine et le butadiène où, à côté de la condensation normale, l'acroléine se comporte, dans une très faible mesure il est vrai, comme diène vis-à-vis du butadiène.¹

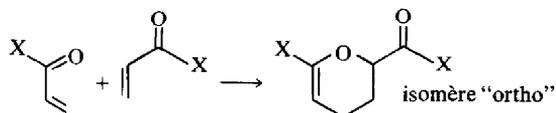
Certains dérivés carbonyles insaturés en α et β peuvent se dimériser suivant une réaction de Diels-Alder pour donner naissance à des dérivés du dihydropyranne. Ainsi l'acroléine ou la méthylvinylcétone (abrégée MVC par la suite) chauffés en autoclave entre 145° et 170°C pendant quelques heures donnent de 40 à 55% de dimère.²

Dans le cadre de nos études portant sur le mécanisme des cyclodimérisations effectuées suivant des réactions de Diels-Alder, nous avons entrepris l'étude cinétique de la dimérisation de l'acroléine et de celle de la méthylvinylcétone.

RESULTATS

Sélectivité de la réaction

On constate que, dans ce type de condensation, on n'obtient qu'un seul adduit, bien que deux directions structurales soient possibles du fait de la dissymétrie de l'acroléine ou de la MVC:



En fait, on attendrait plutôt l'autre adduit, par simple considération de la circulation électronique. Pour expli-

quer la formation exclusive de l'isomère "ortho", on avait suggéré à l'origine un mécanisme biradicalaire.³ Toutefois un tel mécanisme ne correspond pas à la réalité, comme nous le montrerons dans la suite de ce travail. Par ailleurs la stéréosélectivité de ces dimérisations présente un intérêt théorique qui a suscité de nombreuses études⁴ traitant le problème à la lumière des théories perturbatives. Alston et Shillady⁵ ont montré que la dimérisation de l'acroléine se fait sous contrôle orbitalaire, la principale stabilisation de l'état de transition provenant de la paire d'orbitales frontières HOMO-LUMO.

La dimérisation de l'acroléine s'effectue difficilement à des températures inférieures à 100°C, par contre la dimérisation de la MVC se fait plus facilement, probablement en raison de l'effet inductif favorable du groupement méthyle rendant le diène plus réactif.

Nous avons vérifié l'absence de réactions secondaires, telles que la polymérisation qui est d'ailleurs facile à éliminer dans nos conditions opératoires⁶ et de la réaction rétrodiénique dont la vitesse peut être considérée comme négligeable, comparée à la vitesse de la réaction de condensation, du moins aux températures inférieurs à 130°C dans le cas de l'acroléine et à 120°C dans le cas de la MVC; en effet, bien que très faible encore, elle devient mesurable à partir de 120°C dans la dimérisation de la MVC: on note ainsi la formation de 0.9% de monomère en 143.5 hr en partant d'une solution de 0.26 mole/l de dimère dans l'heptane.

Cinétique de dimérisation

La réaction de condensation suit l'ordre 2 par rapport au monomère carbonyle (Tableau 1). La vitesse v s'exprime à l'aide de l'équation cinétique:

$$v = -\frac{dM}{dt} = k(a-x)^2$$

soit

†Mémoire précédent: J. Rimmelin et G. Jenner, *Tetrahedron* **30**, 3081 (1974).

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$$

a: concentration molaire initiale en monomère
x: fraction transformée en dimère.

Exprimée en fonction des masses en monomère et en dimère, l'équation donnant la constante de vitesse k_p (en $1 \text{ mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$) sous une pression P devient:

$$k_p = \frac{1}{t} \frac{2m_D/M_D}{(1000/V_0)(m_I/M_I + 2m_D/M_D)(m_I/M_I)}$$

V_P : volume du mélange à la température T sous la pression P (en cm^3)

m_I, m_D : masses de monomère et de dimère.

M_I, M_D : masses molaires du monomère et du dimère.

Tableau 1. Cinétique de dimérisation de la méthylvinylcétone (MVC): 1.49 mole/l (à 20°C). T: 80-0°C (solvant: heptane) et 119-8°C (solvant: acétonitrile)

Solvant heptane			Solvant acétonitrile		
Durée (hr)	$10^2 x/a(a-x)$	τ^*	Durée (hr)	$10^2 x/a(a-x)$	τ^*
10	0.753	1.0	25	5.80	7.0
22	1.716	2.3	49	12.52	14.0
45.5	3.155	4.2	68.5	13.70	15.1
74.75	5.52	7.1	120	17.35	28.0
117.25	8.93	11.0	143.5	36.75	32.2
140.75	12.27	14.6			
170	15.09	17.3			

$\Delta G^\ddagger = 31.6 \text{ kcal/mole}$	$\Delta G^\ddagger = 34.5 \text{ kcal/mole}$
$k_{\text{moyen}} = 2.18 \cdot 10^{-7} \text{ l.m}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k_{\text{moyen}} = 6.04 \cdot 10^{-7} \text{ l.m}^{-1} \text{ s}^{-1}$

*Taux de conversion en dimère.

Nous avons étudié les influences de la température, du solvant et de la pression sur la cinétique de dimérisation.

Influence de la température

Elle a été appréciée dans plusieurs solvants entre 70° et 120°C pour la MVC, entre 120° et 150°C pour l'acroléine, qui se trouvent être respectivement les domaines les plus

favorables pour la formation des dimères en quantité appréciable, sans que la réaction d'autocondensation soit perturbée ni par la réaction inverse, ni par la polymérisation du monomère.

Les droites d'Arrhénius de la Fig. 1 permettent la détermination des paramètres d'activation tabulés ci-dessous.

On remarquera d'abord que les valeurs obtenues, tant pour l'énergie d'activation que pour l'entropie d'activation sont du même ordre de grandeur, quel que soit le solvant considéré. Il en est de même pour $\log_{10} A$, ce qui indique d'ores et déjà que la cinétique de dimérisation sera peu sensible aux effets de solvant. Comme pour les cyclodimérisations de diènes conjugués: isoprène,⁷ cyclopentadiène,⁸ ΔS^\ddagger est très négatif, indiquant un état de transition hautement ordonné avec la perte des degrés de liberté tant pour la rotation que pour la translation.

Influence de la nature du solvant

La réaction de Diels-Alder est une condensation bimoléculaire relativement peu polaire et peut être considérée comme un bon modèle d'une famille de réactions en solution, ne faisant pas intervenir d'ions ou d'espèces polarisées en ce sens que l'état de transition n'est pas beaucoup plus polaire que les réactifs. Dans toutes les réactions de Diels-Alder examinées jusqu'ici, la nature du solvant intervient peu.⁹ Cependant, en raison de la polarité des monomères carbonyles et de l'état de transition formé lors de la dimérisation, nous avons jugé utile d'apprécier l'influence du solvant sur la vitesse de réaction. Nous avons choisi des solvants de polarité croissante.

Le passage d'un solvant peu polaire, tel que l'heptane, à un solvant de polarité élevée, tel que l'acétonitrile, réduit la vitesse de réaction d'un facteur 4 environ. L'effet de solvant est donc faible dans ces réactions, ce qui montre clairement qu'elles ne sont pas sous contrôle de charge et qu'il n'y a pas de solvation de l'état de transition, bien que l'acroléine et la MVC soient des molécules polaires et donc sensibles à des effets polaires.

L'observation intéressante à relever dans ces résultats est que la constante de vitesse subit une diminution, lorsqu'on augmente la polarité du solvant. Ce phénomène n'est pas courant, puisqu'en règle générale, c'est le contraire qui se produit. Nous avons d'abord tenté de relier la

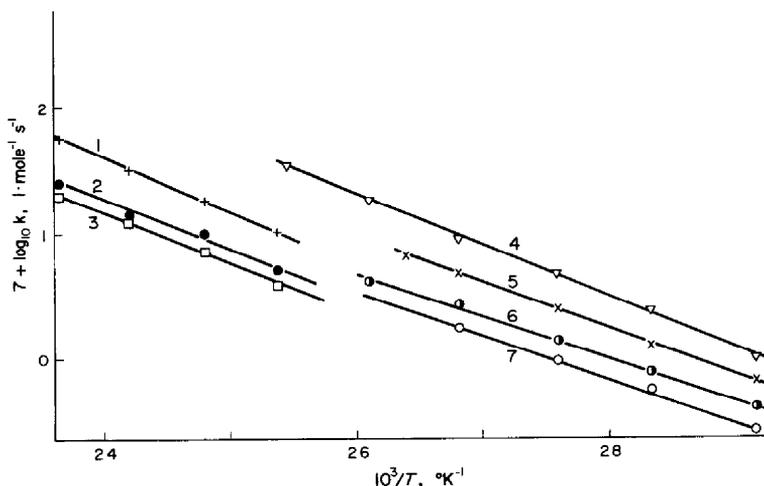


Fig. 1. Dimérisations de l'acroléine et de la MVC. Diagrammes d'Arrhénius. Droite No. 1: dimérisation de l'acroléine dans l'heptane; No. 2: ib. dans le dichlorométhane; No. 3: ib. dans l'acétonitrile; No. 4: dimérisation de la MVC dans l'heptane; No. 5: ib. dans l'acétate d'éthyle; No. 6: ib. dans le dichlorométhane; No. 7: ib. dans l'acétonitrile.

Tableau 2. Paramètres d'activation (à 1 bar) dans la dimérisation de l'acroléine et de la MVC

Solvant	E(±0.5 kcal/mole)	log ₁₀ A(*)	-ΔS [‡] (±5 cal/d° . mole)
monomère:acroléine			
Heptane	19.6	4.9	38
Dichlorométhane	18.8	4.1	42
Acétonitrile	19.2	4.2	42
monomère: MVC			
Heptane	18.3	4.5	40
Acétate d'éthyle	17.9	4.0	42
Dichlorométhane	17.8	3.7	44
Acétonitrile	17.0	3.2	46

*Facteur de fréquence de l'équation d'Arrhénius.

Tableau 3. Caractéristiques des solvants

Solvant	$\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}$ (*)	δ (cal/cm ³) ^{1/2} (†)
Heptane	0.17	7.4
Ether éthylique	0.31	7.2
Acétate d'éthyle	0.37	9.05
Tétrahydrofuranne	0.37	10.0
Dichlorométhane	0.40	10.2
Acétone	0.45	9.65
Pyridine	—	10.7
Acétonitrile	0.47	11.8
Nitrométhane	0.48	12.6

*Quantité calculée à 80°C, les variations de la constante diélectrique ϵ avec la température étant relevées dans *Handbook of Physics and Chemistry*. On a admis que la valeur de cette quantité reste la même à 100° et à 120°C.

† δ : paramètre de solubilité (son carré δ^2 représente la densité d'énergie de cohésion).

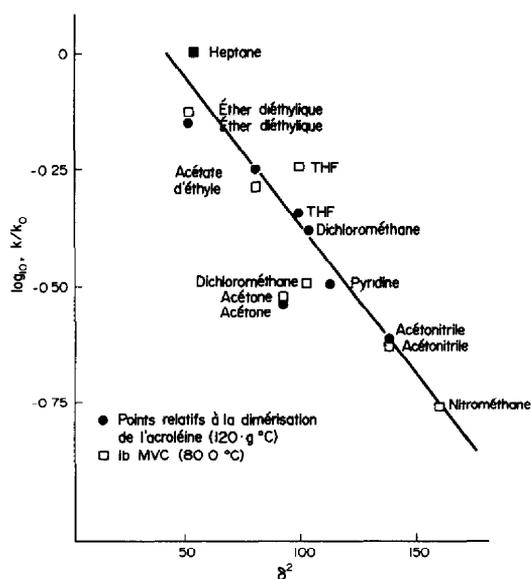
Tableau 4. Influence du solvant dans les cyclodimérisations de l'acroléine et de la MVC (M)₀ (à 20°C): 1.78 mole/l (acroléine), 1.49 mole/l (MVC)

Solvant	constante de vitesse: 10 ⁷ k (l mole ⁻¹ s ⁻¹)		
	acroléine		MVC
	T: 120.9°C	T: 80.0°C	T: 100.0°C
Heptane	10.1	2.18	7.45
Ether éthylique	7.08	1.57	5.12
Acétate d'éthyle	5.67	1.02	3.41
Tétrahydrofuranne	4.55	1.10	3.06
Dichlorométhane	4.15	0.66	2.39
Acétone	2.93	0.60	1.37
Pyridine	3.22	—	—
Acétonitrile	2.43	0.46	1.50
Nitrométhane	—	0.38	1.31

constante de vitesse à la quantité $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$, où ϵ est la constante diélectrique du solvant, en prenant l'heptane comme référence (solvant pour lequel k a la valeur la plus élevée, soit k₀). On note alors que les points représentatifs de la quantité log₁₀ (k/k₀) en fonction du rapport $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ se situent sur une courbe d'allure parabolique avec toutefois une certaine dispersion.

Faisant appel à la théorie des solutions régulières,¹⁰ nous avons porté la même quantité log₁₀ (k/k₀) en fonction de la densité d'énergie de cohésion du solvant, soit δ^2 .

Hormis l'acétone, les points représentatifs relatifs à

Fig. 2. Effets de solvants dans les cyclodimérisations de l'acroléine et de la MVC (en considérant la densité d'énergie de cohésion du solvant δ^2).

chaque solvant pour une dimérisation donnée, se situent au voisinage d'une droite. Cependant, l'application stricte de la théorie des solutions régulières:

$$\log_{10} (k/k_0) = \frac{2V_M(\delta_M - \delta)^2 - V_X(\delta_X - \delta)^2}{RT}$$

V_M, V_X : volumes molaires du monomère et de l'état de transition.

δ_M, δ_X : paramètres de solubilité du monomère et de l'état de transition.

prévoit un effet inverse (c'est-à-dire que la constante de vitesse devrait augmenter avec le paramètre de solubilité δ de la solution).

D'après la règle de Richardson et Soper,¹¹ les solvants de pression interne (ou cohésion) élevée accélèrent les réactions dans lesquelles les produits sont des composés de cohésion plus faible que les réactifs et inversement, ces mêmes solvants retardent les réactions où les produits ont une cohésion plus élevée que les composés de départ.

Cependant nous devons admettre que la diminution de k avec une augmentation de la polarité ou de la cohésion

du solvant n'est pas claire, bien, qu'il y ait vraisemblablement une corrélation entre $\log_{10}(k/k_0)$ avec les deux paramètres caractérisant le solvant, soient les quantités δ^2 et $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$.

Influence de la pression

Les réactions de Diels-Alder sont caractérisées d'une façon générale par un volume d'activation ΔV^\ddagger largement négatif^{7,12} indiquant une grande influence de la pression sur la vitesse de réaction. Pour une réaction bimoléculaire, le volume d'activation tiré de la relation d'Evans et Polanyi dans la théorie de l'état de transition, s'écrit:

$$\Delta V^\ddagger = -RT \left[\frac{\partial \ln k}{\partial P} + \beta \right]$$

avec β : compressibilité isotherme de la solution (assimilée à celle du solvant). A 70°C et sous la pression atmosphérique, la quantité βRT vaut 5.7 cm³/mole pour l'heptane.

Nous avons mesuré la constante cinétique de la réaction de dimérisation de la MVC entre 1 et 1250 bars. Du fait des faibles vitesses observées au-dessous de 100°C dans la dimérisation de l'acroléine, nous n'avons pas pu étudier l'influence de la pression dans cette réaction, étant limités par les possibilités de notre appareillage.

Tableau 5. Influence de la pression dans la dimérisation de la MVC

(MVC): 1.49 mole/l (à 20°C) (*)

Solvant: heptane

T: 70.0°C

Pression (bars)	10 ⁸ k (l mole ⁻¹ s ⁻¹)	log ₁₀ (k _p /k ₁)	λ (‡)	−ΔV [‡] (†) (cm ³ /mole)
1	9.9	0	0	—
55	10.9	0.041	—	—
100	12.4	0.097	—	—
250	14.1	0.153	1.13	46.4
330	16.6	0.224	1.65	46.5
500	18.8	0.278	2.45	38.9
740	29.0	0.466	3.61	44.3
990	35.7	0.556	4.75	40.1
1250	39.4	0.600	5.82	35.4

*Les corrections de concentration en fonction de la température et de la pression sont détaillées dans la Partie Expérimentale.

†Volume d'activation à 1 bar déduit de la relation d'Elyanov¹³

‡Voir le texte. Les valeurs de λ entre 0 et 100 bars ne sont pas données, en raison de leur faible précision.

Nous avons calculé le volume d'activation de la réaction par tangentométrie à l'origine et par dérivation du polynôme ($\ln k = C_0 + C_1P + C_2P^2$) où C_0 , C_1 , C_2 sont des coefficients) et enfin vérifié sa valeur à l'aide de la relation d'Elyanov.¹³

$$-\Delta V^\ddagger = \frac{T}{\lambda} \log_{10}(k_p/k_1)$$

où k_p et k_1 sont les constantes de vitesse aux pressions P et 1 bar et λ une constante universelle pour une pression donnée, indépendante de la nature de la réaction. on trouve ainsi:

Suivant le raisonnement que nous avons fait précédemment,^{7,12} il apparaît que l'état de transition est très proche de l'état final et qu'on peut considérer la dimérisation de la MVC comme une réaction régie par un

Tableau 6. Volume d'activation ΔV^\ddagger

Volumes (cm ³ /mole)	(±2 cm ³ /mole)
ΔV^\ddagger (tangentométrie)	: −44.5
ΔV^\ddagger (dérivation mathématique)	: −41.0
ΔV^\ddagger (relation d'Elyanov)	: −41.5 (moyenne)
ΔV^\ddagger (*)	: −32.3

* ΔV^\ddagger : variation de volume calculée entre l'état final et l'état initial. Nous invitons le lecteur à se reporter à notre dernier travail⁷ pour une explication détaillée.

mécanisme concerté à six centres s'effectuant en une étape unique.

Nous observons en outre que $|\Delta V^\ddagger| > |\Delta V|$, c'est-à-dire que l'état de transition est plus petit, ou mieux, plus compact que l'adduit (état final). Un tel résultat révèle que le volume d'activation provient non seulement de la contraction de volume entre l'état de transition et l'état final (soit la contraction provoquée par la réaction elle-même), mais encore de la contraction de volume dans l'état de transition lui-même, due à des interactions orbitales secondaires. Ces interactions contribuent à une stabilisation supplémentaire de l'état de transition. Ce phénomène est sensiblement du même ordre que celui signalé par Eckert dans les réactions de Diels-Alder mettant en jeu l'anhydride maléique¹⁴ qui se caractérisent par un état de transition rigide et assez polaire; dans ce cas d'ailleurs, la différence absolue entre ΔV et ΔV^\ddagger peut atteindre jusqu'à 20 cm³/mole.

PARTIE EXPERIMENTALE

Technique opératoire

La réaction est effectuée avec de l'acroléine ou de la MVC fraîchement distillée sur hydrure de calcium et sous pression réduite d'argon sec (pureté obtenue: 100% d'après l'analyse chromatographique). Les solvants ont été séchés sur tamis moléculaires, puis distillés avant utilisation.

La réaction s'effectue dans des tubes en Téflon en présence de pyrogallol suivant notre technique habituelle déjà décrite.⁷ L'enceinte de compression est classique et ne nécessite pas d'explications particulières. La pression est mesurée à l'aide d'un manomètre de type Bourdon préalablement étalonné permettant d'apprécier la pression à 5 bars près. La température a été maintenue dans les thermostats à ±0.1°C.

La cinétique de dimérisation a été suivie en CPV par mesure de la quantité d'adduit formé par rapport à la masse de solvant dans les conditions suivantes: appareil (Hewlett Packard 5700 à double colonne, pourvu d'un catharomètre comme détecteur), colonne (Carbowax 20 M à 10%, longueur: 4 m diamètre: $\frac{1}{8}$ "), gaz vecteur (hydrogène, pression: 3 kg/cm², débit: 46 ml min), températures de l'injecteur et du détecteur: (150°C), programmation (de 8°C/min à 60°C jusqu'à 4°C/min à 200°C) Dans ces conditions, nous avons vérifié l'absence de réaction rétrodiénique pendant l'analyse. Les facteurs correctifs f_x , du dimère par rapport à chaque solvant, dans les conditions de l'analyse chromatographique, sont les suivants:

Solvant	f_x (cas de la MVC)	f_x (cas de l'acroléine)
Dichlorométhane	0.906	0.968
Heptane	1.128	1.200
Tétrahydrofurane	1.141	1.215
Acétate d'éthyle	1.165	1.246
Ether éthylique	1.245	1.237
Acétone	1.250	1.333
Pyridine	—	1.390
Nitrométhane	1.338	—
Acétonitrile	1.736	1.967

La concentration du monomère à 1 bar et à 20°C a été corrigée en fonction de la température: pour cela, nous avons déterminé la

courbe d'expansion thermique du volume relatif du solvant entre 20° et 110°C et sa courbe de compressibilité: dans ce cas, nous avons assimilé la solution au solvant et calculé le volume relatif V_p/V_s , à partir des résultats de compression pour l'heptane suivant les valeurs de Kuss et Taslimi.¹⁵ Le coefficient de compressibilité de l'heptane à 70°C est obtenu à l'aide de l'équation de Tammann¹⁶ $\beta = C/B + P$ (avec $C = 0.0943$ et $B = 460$ bars).

Densités et volumes molaires de la MVC et de son dimère

Les densités ont été déterminées par pycnométrie suivant la technique de Vogel.¹⁷

T(°C)	Monomère		Dimère	
	d_4^t	$V_M(\text{cm}^3/\text{mole})$	d_4^t	$V_M(\text{cm}^3/\text{mole})$
21.0	0.848	82.65	1.001	140.04
70.0	0.794	88.27	0.972	144.22

Identification des adduits

Pour chaque dimérisation, le chromatogramme du mélange, après réaction, ne fait apparaître qu'un seul pic nouveau. La caractérisation des dimères a été effectuée au moyen des méthodes spectroscopiques usuelles.

Spectroscopie RMN. Les spectres de RMN ont été obtenus en solution dans CCl_4 , à température ambiante avec un spectromètre Varian à 60 Mc/s muni d'une intégration linéaire Varian. dimère de l'acroléine (en ppm/TMS): 9.63 (CHO) 6.42 (—O—CH=C—) 4.72

(—CH=C—) 4.17 (—C—H—) 1.97 (—CH₂—): dimère de la MVC (en

ppm/TMS): 4.48 (—CH=C—) 4.14 (—C—H—) 2.16 (—CH₂—) 1.90 (CH₃—C—C—) 1.77 (CH₃—C=C—).

Spectroscopie IR. Les spectres IR ont été obtenus avec un spectromètre Perkin-Elmer 457. Les échantillons ont été dilués dans le chloroforme ou utilisés en film sur pastille de AgCl. Dimère de l'acroléine (ν en cm^{-1}): 3060 (C—H sur double liaison), 2700 (C—H dans CHO), 1735 (C=O), 1645 (C=C), 1070 (C—O). Dimère de la MVC (ν en cm^{-1}): 3000 (C—H sur double liaison), 1700 (C=O), 1070 (C—O).

Spectrométrie de masse. Les spectres de masse ont été obtenus avec un appareil LKB 9000-S couplé avec un chromatographe en phase gazeuse intégré. Conditions: tension d'accélération (3500 V), filtre (240 Hz), tension d'accélération électronique (70 eV), courant électronique (60 micro-A). Dimère de l'acroléine (m/e): 112 (35%), 83 (100%), 66 (8.5%), 55 (54%). Dimère de la MVC (m/e): 140 (30%), 122 (1%), 97 (100%), 79 (9%), 69 (19%), 55 (20%). Ces spectres ont été effectués par le Service de Spectrométrie de masse de l'Institut de Chimie de Strasbourg.

BIBLIOGRAPHIE

- J. Schirmann, G. Bounard et F. Weiss, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3326 (1968).
- K. Alder, H. Offermans et E. Ruden, *Ber.* 74, 905 (1941); K. Alder et E. Rüden, *Ibid.* 74, 920 (1941).
- E. Coyner et W. Hillmann, *J. Am. Chem. Soc.* 71, 324 (1949).
- O. Eisenstein, J. Lefour et N. Trong Anh, *Chem. Commun.* 969 (1971); W. Herndon, *Chem. Rev.* 72, 157 (1972); K. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 4092 (1973); R. Hudson, *Angew. Chem.* 85, 63 (1973).
- P. Alston et D. Shillady, *J. Org. Chem.* 39, 3402 (1974).
- C. Brun, G. Jenner et A. Deluzarche, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2332 (1972).
- J. Rimmelin et G. Jenner, *Tetrahedron* 30, 3081 (1974).
- B. Raistrick, R. Sapiro et D. Newitt, *J. Chem. Soc.* 1761 (1939).
- J. Sauer, *Angew. Chem.* 79, 76 (1967); et les références contenues dans l'article.
- J. Hildebrand et R. Scott, *Regular Solutions*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1962); K. Wong et C. Eckert, *Ind. Eng. Chem., Process Res. Develop.* 8, 568 (1969).
- cité par E. Amis, *Solvent Effects on Reaction Rates and Mechanisms*. Academic Press, New York (1966).
- C. Eckert, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 23, 239 (1972); C. Brun et G. Jenner, *Tetrahedron* 28, 3113 (1972).
- B. Elyanov et M. Gonikberg, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1044 (1967).
- J. McCabe et C. Eckert, *Ind. Eng. Chem., Fundam.* 13, 168 (1974).
- E. Kuss et M. Taslimi, *Chem. Ing. Techn.* 17, 1073 (1970).
- A. Hayward, *Br. J. Appl. Chem.* 18, 965 (1967).
- A. Vogel, *Practical Organic Chemistry*. Longsmann, Londres (1966).